

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges Eigentum  
Internationales Büro



(43) Internationales Veröffentlichungsdatum  
13. September 2001 (13.09.2001)

PCT

(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
WO 01/66635 A1

- (51) Internationale Patentklassifikation<sup>7</sup>: C08K 5/523, 5/5313, 3/34, C08L 69/00 (74) Gemeinsamer Vertreter: BAYER AKTIENGESELLSCHAFT; 51368 Leverkusen (DE).
- (21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP01/01925 (81) Bestimmungsstaaten (national): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO, NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.
- (22) Internationales Anmeldedatum: 21. Februar 2001 (21.02.2001)
- (25) Einreichungssprache: Deutsch
- (26) Veröffentlichungssprache: Deutsch
- (30) Angaben zur Priorität: 100 10 941.1 6. März 2000 (06.03.2000) DE
- (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): BAYER AKTIENGESELLSCHAFT [DE/DE]; 51368 Leverkusen (DE).
- (72) Erfinder; und
- (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): SEIDEL, Andreas [DE/DE]; Kroschstr. 14, 41542 Dormagen (DE). ECKEL, Thomas [DE/DE]; Pfauenstr. 51, 41540 Dormagen (DE). KELLER, Bernd [DE/DE]; Im Winkel 34, 47608 Geldern (DE). WITTMANN, Dieter [DE/DE]; Ernst-Ludwig-Kirchner-Str. 41, 51375 Leverkusen (DE).
- (84) Bestimmungsstaaten (regional): ARIPO-Patent (GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), eurasisches Patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europäisches Patent (AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, TR), OAPI-Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:  
— mit internationalem Recherchenbericht
- Zur Erklärung der Zweibuchstaben-Codes, und der anderen Abkürzungen wird auf die Erklärungen ("Guidance Notes on Codes and Abbreviations") am Anfang jeder regulären Ausgabe der PCT-Gazette verwiesen.

(54) Title: FLAME-RESISTANT POLYCARBONATE MOULDING COMPOUNDS

(54) Bezeichnung: FLAMMWIDRIGE POLYCARBONAT-FORMMASSEN

(57) Abstract: The invention relates to flame-resistant polycarbonate compositions which are made flame-resistant without the use of chlorine or bromine. Said compositions contain  $\leq 0.1$  wt. % fluorine and are characterised by excellent flame resistance, even with low wall thickness, combined with improved mechanical, thermal and rheological properties and especially by good ESC properties. The invention also relates to the use of the inventive polycarbonate moulding compounds for producing moulded bodies and moulded parts and all kinds of extrusion profiles.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft flammwidrige Polycarbonat-Zusammensetzungen, die chlor- und bromfrei flammwidrig ausgerüstet sind,  $\leq 0,1$  Gew.-% Fluor enthalten und sich durch eine exzellente Flammwidrigkeit auch bei kleinen Wandstärken kombiniert mit verbesserten mechanischen, thermischen und rheologischen Eigenschaften und insbesondere auch ein gutes ESC-Verhalten auszeichnen. Die vorliegende Erfindung betrifft auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Polycarbonat-Formmassen zur Herstellung von Formkörpern und Formteilen sowie von Extrusionsprofilen jeglicher Art.

BEST AVAILABLE COPY

WO 01/66635 A1

### Flammwidrige Polycarbonat-Formmassen

Die vorliegende Erfindung betrifft schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammen-  
5 setzungen mit einem niedrigen Fluorgehalt, die sich durch eine ausgezeichnete  
Flammwidrigkeit auch bei dünnen Wandstärken sowie eine aussergewöhnlich gute  
Chemikalien- und Wärmeformbeständigkeit auszeichnen.

10 Chlor- und bromfrei flammwidrig ausgerüstete, schlagzähmodifizierte Polycarbonat-  
formmassen sind bekannt.

EP-A 0 345 522 beschreibt Polymermischungen aus aromatischem Polycarbonat,  
ABS-Pfropfpolymerisat und/oder styrolhaltigem Copolymer, die mit Monophosphor-  
säureestern flammwidrig ausgerüstet sind. Die Polymermischungen enthalten des-  
15 weiteren als Antitropfmittel Teflon in einer Konzentration von 0,3 Gew.-%.

In US-A 5,204,394 und 5,672,645 werden PC/ABS-Formmassen beschrieben, die  
durch Oligophosphorsäureester bzw. Mischungen aus Oligo- und Monophosphor-  
säureester flammwidrig ausgerüstet sind. Als Antitropfmittel enthalten die be-  
20 schriebenen Formmassen ebenfalls Teflon, welches in Konzentrationen von 0,2 bis  
0,5 Gew.-Teilen bezogen auf 100 Gew.-Teile der Formmasse ohne Teflon zum Ein-  
satz kommt.

In JP-A 111 997 68 werden PC/ABS-Blends beschrieben, die mit monomeren und  
25 oligomeren Phosphorsäureestern flammwidrig ausgerüstet sind, wobei die Flamm-  
widrigkeit durch Zusatz eines anorganischen Füllstoffs, wie z.B. Talk deutlich ver-  
bessert wird. Um ein brennendes Abtropfen zu verhindern, müssen auch diesen  
Formmassen Teflon in Konzentrationen von 0,2 bis 0,5 Gew.-Teilen bezogen auf  
100 Gew.-Teile PC + ABS zugesetzt werden. In allen Fällen entspricht dieses einer  
30 Teflonkonzentration von  $> 0,15$  Gew.-%. JP-A 111 997 68 offenbart auch eine  
flammwidrige PC/ABS-Formmasse basierend auf Triphenylphosphat als Flamm-

schutzmittel, welche eine V-0-Bewertung im UL94V-Test auch ohne Zusatz von Teflon erreicht. Diese Formmasse enthält stabilisierten roten Phosphor und größere Mengen Talk, welche sich sehr nachteilig auf die mechanischen Eigenschaften sowie die Eigenfarbe des Polymerblends auswirken.

5

US-A 5 849 827 beschreibt PC/ABS-Formmassen, die mit Resorcinol-basierendem Oligophosphat flammwidrig ausgerüstet sind, wobei die Nachbrennzeiten durch Zusatz nanoskaliger anorganischer Materialien in kleinen Konzentrationen deutlich reduziert werden. Die Erfahrung zeigt, dass die Neigung zum brennendem Abtropfen durch die Nanopartikel nicht reduziert wird, so dass der Zusatz von Antitropfmitteln, wie z.B. Teflon weiterhin notwendig ist, um eine V-0-Bewertung im UL94V-Test zu realisieren.

10

In WO 99/07782 werden PC/ABS-Formmassen beschrieben, die mit einem speziellen, vom Bisphenol-A abgeleiteten Oligophosphat flammwidrig ausgerüstet sind und zusätzlich synergistische Mengen einer nanoskaligen anorganischen Verbindung enthalten. Die Formmassen zeichnen sich durch ein verbessertes ESC-Verhalten und eine hohe Wärmeformbeständigkeit aus. Die Formmassen enthalten Teflon in einer Konzentration von 0,35 %.

15

20

In EP-A 0 754 531 werden unter anderem auch flammwidrige PC/ABS-Formmassen beschrieben, die mit Oligophosphaten des Bisphenol-A-Typs oder dessen methylsubstituierten Derivaten flammwidrig ausgerüstet sind und schuppenförmige Füllstoffe wie Glimmer und/oder Glasschuppen ggf. auch in Kombination mit Glasfasern enthalten. Die beschriebenen Formmassen enthalten kein Teflon. Sie zeichnen sich aus durch hohe Steifheit und Dimensionsstabilität (Verzugsarmut) und zeigen eine vernachlässigbare Belagsbildung beim Spritzguss. Informationen zur Güte der Flammwidrigkeit der PC/ABS-Formmassen, insbesondere zur Neigung zum brennendem Abtropfen, werden nicht offenbart. Der hohe Gehalt an anorganischen Füllstoffen der beschriebenen Formmassen wirkt sich negativ auf einige mechanische Eigenschaften aus. So resultiert z.B. ein für viele Anwendungen unzureichendes Zähigkeitsniveau.

25

30

In einigen Kunststoffanwendungsbereichen, insbesondere in einigen Gebieten der Elektro- und Elektronikindustrie bestehen aus sicherheitstechnischen Gründen kundenseitige oder gar gesetzliche Forderungen für eine Beschränkung nicht nur des Chlor- und Brom-, sondern auch des Fluorgehalts. So gilt z.B. gemäß der DIN/VDE-  
5 Norm 0472, Teil 815 ein Material nur dann als „halogenfrei“, wenn die Massenanteile für die Halogene Chlor, Brom und Jod, berechnet als Chlor  $\leq 0,2$  % sind und ausserdem der Massenanteil für Fluor  $\leq 0,1$  % ist.

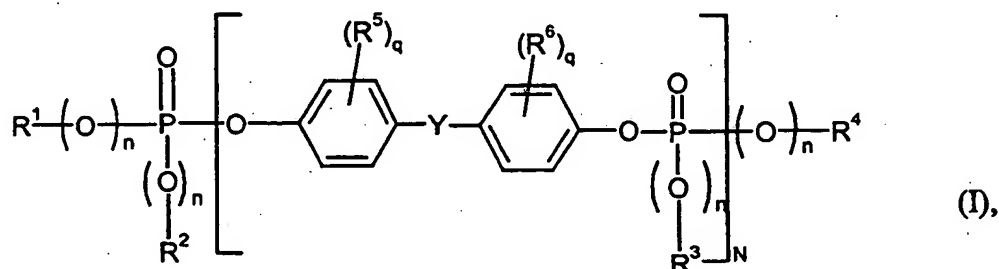
WO 99/57198 beschreibt PC/ABS-Formmassen, die mit einem Resorcinol-abgeleiteten Oligophosphat (RDP) flammwidrig ausgerüstet sind und aufgrund ihres  
10 niedrigen Teflorgehaltes von nur 0,1 - entsprechend einem Fluorgehalt von 0,076 % - als halogenfrei gemäß VDE/DIN 0472, Teil 815 einzustufen sind. Derartige Formmassen weisen allerdings ein schlechtes ESC-Verhalten und eine unzureichende Wärmeformbeständigkeit sowie eine, insbesondere für Extrusionsanwendungen oft unzureichende Schmelzestabilität auf.  
15

Aufgabe der vorliegenden Erfindung war die Bereitstellung einer mit der VDE/DIN-Norm 0472, Teil 815 konformen Formmasse mit einem Fluorgehalt von  $\leq 0,1$  %, welche sich durch eine ausgezeichnete Flammwidrigkeit, gute mechanische Eigenschaften, eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit und ein verbessertes ESC-  
20 Verhalten auszeichnet, und welche aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften (Schmelzeviskosität und -stabilität) auch für Extrusionsanwendungen einsetzbar ist.

Es wurde nun gefunden, dass schlagzähmodifizierte Polycarbonat-Zusammensetzungen, die mit speziellen, vom Bisphenol-A oder analogen Diolen abgeleiteten Oligophosphaten flammwidrig ausgerüstet sind und optional zusätzlich kleine Mengen anorganischer Materialien enthalten, das gewünschte Eigenschaftsprofil erfüllen.  
25

Gegenstand der vorliegenden Erfindung sind somit Polycarbonat-Zusammensetzungen enthaltend  
30

- A) mindestens ein aromatisches Polycarbonat oder Polyestercarbonat,  
 B) mindestens einen Schlagzähmodifikator und  
 C) mindestens eine Phosphorverbindung der allgemeinen Formel (I)



5

worin

$\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl und/oder gegebenenfalls durch Alkyl substituiertes  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

10

$n$  unabhängig voneinander 0 oder 1,

$q$  unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

15

$N$  eine Zahl zwischen 0,1 und 30, bevorzugt zwischen 0,5 und 10, insbesondere zwischen 0,7 und 5,

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl, vorzugsweise Methyl und

20

$Y$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkyliden,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylen,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylen,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-,  $\text{SO}_2$  oder -CO- bedeuten, wobei die Formmassen dadurch gekennzeichnet sind, dass sie konform mit der VDE/DIN-Norm 0472, Teil 815 sind, d.h. dass sie  $\leq 0,1$  Gew.-% Fluor und  $\leq 0,2$  Gew.-% Chlor, Brom und Iod bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

25

Optional können die Zusammensetzungen zusätzlich enthalten

- 5
- D) eine fluorierte polyolefinische Verbindung als Antitropfmittel,
  - E) eine weitere Polymerkomponente,
  - F) ein anorganisches Material und
  - G) übliche Polymeradditive wie z.B. Antitropfmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente.

10 Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen sind weiterhin dadurch gekennzeichnet, dass den UL94V-Test mit der Bewertung V-O, bevorzugt bei Wandstärken  $\leq 1,55$  mm bestehen.

Der Fluorgehalt wird bevorzugt mittels dem photometrischen Analysenverfahren bestimmt, wie es in der DIN/VDE-Norm 0472, Teil 815 beschrieben wird.

15

Bevorzugte Formmassen enthalten

- 20
- A) 60 bis 98 Gew.-Teile, vorzugsweise 70 bis 95 Gew.-Teile, besonders bevorzugt 75 bis 90 Gew.-Teile mindestens eines aromatischen Polycarbonats,
  - B) 0,5 bis 30, vorzugsweise 1 bis 15, besonders bevorzugt 2 bis 10 Gew.-Teile mindestens eines Ppropfpolymerisats mit Kautschukgrundlage,
  - C) 1 bis 20 Gew.-Teile, vorzugsweise 2 bis 15 Gew.-Teile eines Bisphenol-A-basierendem Oligophosphat,
  - 25 D) 0 bis 0,13 Gew.-Teile Teflon,

und

30

E) 0 bis 20 Gew.Teile, bevorzugt 0 bis 10 Gew.-Teile, insbesondere 0 bis 5 Gew.-Teile eines Vinyl(co)polymerisats oder Polyalkylenterephthalats oder Mischungen hieraus,

5 F) 0 bis 5 Gew.-Teile, bevorzugt 0 bis 3 Gew.-Teile, insbesondere 0 bis 1,5 Gew.-Teile eines feinteiligen partikel-, schuppen- oder faserförmigen anorganischen Materials,

10 wobei die Summe der Gewichtsteile aller Komponenten (A bis F sowie gegebenenfalls weiterer Bestandteile) 100 ergibt.

Ganz besonders bevorzugte Polycarbonat-Zusammensetzungen zeichnen sich dadurch aus, dass sie bei Wandstärken  $< 1,6$  mm den UL 94V-Test mit der Bewertung V-O bestehen.

15

#### Komponente A

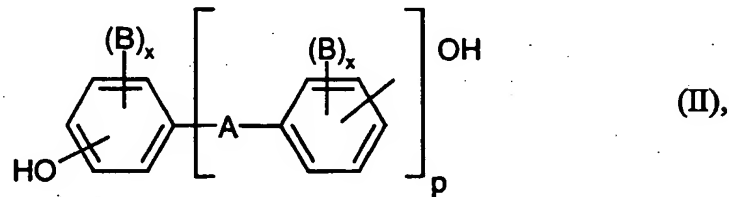
Erfindungsgemäß geeignete aromatische Polycarbonate und/oder aromatische Polyester-carbonate gemäß Komponente A sind literaturbekannt oder nach literaturbe-  
20 kannten Verfahren herstellbar (zur Herstellung aromatischer Polycarbonate siehe beispielsweise Schnell, "Chemistry and Physics of Polycarbonates", Interscience Publishers, 1964 sowie die DE-AS 1 495 626, DE-OS 2 232 877, DE-OS 2 703 376, DE-OS 2 714 544, DE-OS 3 000 610, DE-OS 3 832 396; zur Herstellung aromatischer Polyester-carbonate z. B. DE-OS 3 077 934).

25

Die Herstellung aromatischer Polycarbonate erfolgt z.B. durch Umsetzung von Diphenolen mit Kohlensäurehalogeniden, vorzugsweise Phosgen und/oder mit aro-  
matischen Dicarbonsäuredihalogeniden, vorzugsweise Benzoldicarbonsäuredihalo-  
geniden, nach dem Phasengrenzflächenverfahren, gegebenenfalls unter Verwendung  
30 von Kettenabbrechern, beispielsweise Monophenolen und gegebenenfalls unter Ver-

wendung von trifunktionellen oder mehr als trifunktionellen Verzweigern, beispielsweise Triphenolen oder Tetraphenolen.

- 5 Diphenole zur Herstellung der aromatischen Polycarbonate und/oder aromatischen Polyester-  
 5 Polycarbonate sind vorzugsweise solche der Formel (II)

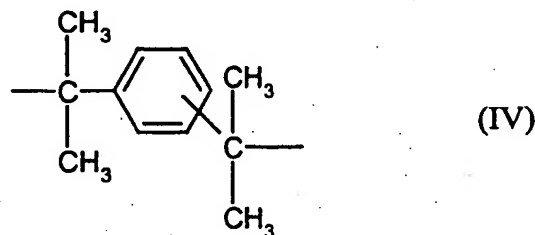
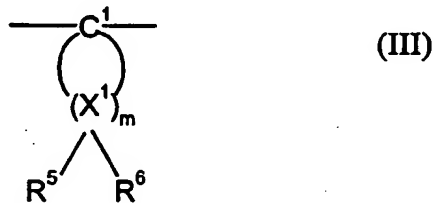


wobei

- 10 A eine Einfachbindung, C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-Alkylen, C<sub>2</sub>-C<sub>5</sub>-Alkyliden, C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-Cycloalky-  
 liden, -O-, -SO-, -CO-, -S-, -SO<sub>2</sub>-, C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-Arylen, an das weitere aromatische  
 gegebenenfalls Heteroatome enthaltende Ringe kondensiert sein können,

oder ein Rest der Formel (III) oder (IV)

15



- 20 B jeweils C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-Alkyl, vorzugsweise Methyl,



x jeweils unabhängig voneinander 0, 1 oder 2,

p 1 oder 0 sind, und

5 R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> für jedes X<sup>1</sup> individuell wählbar, unabhängig voneinander Wasserstoff oder C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkyl, vorzugsweise Wasserstoff, Methyl oder Ethyl,

X<sup>1</sup> Kohlenstoff und

10 m eine ganze Zahl von 4 bis 7, bevorzugt 4 oder 5 bedeuten, mit der Maßgabe, dass an mindestens einem Atom X<sup>1</sup>, R<sup>5</sup> und R<sup>6</sup> gleichzeitig Alkyl sind.

Bevorzugte Diphenole sind Hydrochinon, Resorcin, Dihydroxydiphenole, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alkane, Bis-(hydroxyphenyl)-C<sub>5</sub>-C<sub>6</sub>-cycloalkane, Bis-(hydroxyphenyl)-ether, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfoxide, Bis-(hydroxyphenyl)-ketone, Bis-(hydroxyphenyl)-sulfone und  $\alpha,\alpha$ -Bis-(hydroxyphenyl)-diisopropyl-benzole.

15

Besonders bevorzugte Diphenole sind 4,4'-Dihydroxydiphenyl, Bisphenol-A, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl)-2-methylbutan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-cyclohexan, 1,1-Bis-(4-hydroxyphenyl)-3.3.5-trimethylcyclohexan, 4,4'-Dihydroxydiphenylsulfid, 4,4'-Dihydroxydiphenyl-sulfon.

20

Insbesondere bevorzugt ist 2,2-Bis-(4-hydroxyphenyl)-propan (Bisphenol-A).

25 Es können die Diphenole einzeln oder als beliebige Mischungen eingesetzt werden.

Die Diphenole sind literaturbekannt oder nach literaturbekannten Verfahren erhältlich.

30 Für die Herstellung der thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate geeignete Kettenabbrecher sind beispielsweise Phenol und p-tert.-Butylphenol, aber auch lang-

kettige Alkylphenole, wie 4-(1,3-Tetramethylbutyl)-phenol gemäß DE-OS 2 842 005 oder Monoalkylphenol bzw. Dialkylphenole mit insgesamt 8 bis 20 C-Atomen in den Alkylsubstituenten, wie 3,5-di-tert.-Butylphenol, p-iso-Octylphenol, p-tert.-Octylphenol, p-Dodecylphenol und 2-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol und 4-(3,5-Dimethylheptyl)-phenol. Die Menge an einzusetzenden Kettenabbrechern beträgt im allgemeinen zwischen 0,5 Mol-%, und 10 Mol-%, bezogen auf die Molsumme der jeweils eingesetzten Diphenole.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate haben mittlere Gewichtsmittelmolekulargewichte ( $M_w$ , gemessen z. B. durch Ultrazentrifuge oder Streulichtmessung) von 10 000 bis 200 000 g/mol.

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate können in bekannter Weise verzweigt sein, und zwar vorzugsweise durch den Einbau von 0,05 bis 2,0 Mol-%, bezogen auf die Summe der eingesetzten Diphenole, an dreifunktionellen oder mehr als dreifunktionellen Verbindungen, beispielsweise solchen mit drei und mehr phenolischen Gruppen.

Geeignet sind sowohl Homopolycarbonate als auch Copolycarbonate. Zur Herstellung erfindungsgemäßer Copolycarbonate gemäß Komponente A können auch 1 bis 25 Gew.-%, vorzugsweise 2,5 bis 25 Gew.-% (bezogen auf die Gesamtmenge an einzusetzenden Diphenolen) Polydiorganosiloxane mit Hydroxy-aryloxy-Endgruppen eingesetzt werden. Diese sind bekannt (s. beispielsweise US-Patent 3 419 634) bzw. nach literaturbekannten Verfahren herstellbar. Die Herstellung Polydiorganosiloxanhaltiger Copolycarbonate wird z. B. in DE-OS 3 334 782 beschrieben.

Bevorzugte Polycarbonate sind neben den Bisphenol-A-Homopolycarbonaten die Copolycarbonate von Bisphenol-A mit bis zu 15 Mol-%, bezogen auf die Molsummen an Diphenolen, anderen als bevorzugt bzw. besonders bevorzugt genannten Diphenolen.

Aromatische Dicarbonsäuredihalogenide zur Herstellung von aromatischen Polyestercarbonaten sind vorzugsweise die Disäuredichloride der Isophthalsäure, Terephthalsäure, Diphenylether-4,4'-dicarbonsäure und der Naphthalin-2,6-dicarbonsäure.

5 Besonders bevorzugt sind Gemische der Disäuredichloride der Isophthalsäure und der Terephthalsäure im Verhältnis zwischen 1:20 und 20:1.

Bei der Herstellung von Polyestercarbonaten wird zusätzlich ein Kohlensäurehalogenid, vorzugsweise Phosgen als bifunktionelles Säurederivat mitverwendet.

10

Als Kettenabbrecher für die Herstellung der aromatischen Polyestercarbonate kommen außer den bereits genannten Monophenolen noch deren Chlorkohlensäureester sowie die Säurechloride von aromatischen Monocarbonsäuren, die gegebenenfalls durch C<sub>1</sub>-C<sub>22</sub>-Alkylgruppen substituiert sein können, sowie aliphatische C<sub>2</sub>-C<sub>22</sub>-Monocarbonsäurechloride in Betracht.

15

Die Menge an Kettenabbrechern beträgt jeweils 0,1 bis 10 Mol-%, bezogen im Falle der phenolischen Kettenabbrecher auf Mole Diphenole und im Falle von Monocarbonsäurechlorid-Kettenabbrecher auf Mole Dicarbonsäuredichloride.

20

Die aromatischen Polyestercarbonate können auch aromatische Hydroxycarbonsäuren eingebaut enthalten.

25

Die aromatischen Polyestercarbonate können sowohl linear als auch in bekannter Weise verzweigt sein (siehe dazu ebenfalls DE-OS 2 940 024 und DE-OS 3 007 934).

30

Als Verzweigungsmittel können beispielsweise 3- oder mehrfunktionelle Carbonsäurechloride, wie Trimesinsäuretrichlorid, Cyanursäuretrichlorid, 3,3',4,4'-Benzophenon-tetracarbonsäuretrichlorid, 1,4,5,8-Naphthalintetracarbonsäuretrichlorid oder Pyromellithsäuretrichlorid, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% (bezogen auf einge-

setzte Dicarbonsäuredichloride) oder 3- oder mehrfunktionelle Phenole, wie Phloroglucin, 4,6-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 2,4,4-Dimethyl-2,4,6-tri-(4-hydroxyphenyl)-heptan, 1,3,5-Tri-(4-hydroxyphenyl)-benzol, 1,1,1-Tri-(4-hydroxyphenyl)-ethan, Tri-(4-hydroxyphenyl)-phenylmethan, 2,2-Bis[4,4-bis(4-hydroxy-phenyl)-cyclohexyl]-propan, 2,4-Bis(4-hydroxyphenyl-isopropyl)-phenol, Tetra-(4-hydroxyphenyl)-methan, 2,6-Bis(2-hydroxy-5-methyl-benzyl)-4-methyl-phenol, 2-(4-Hydroxyphenyl)-2-(2,4-dihydroxyphenyl)-propan, Tetra-(4-[4-hydroxyphenyl-isopropyl]-phenoxy)-methan, 1,4-Bis[4,4'-dihydroxytri-phenyl]-methyl]-benzol, in Mengen von 0,01 bis 1,0 Mol-% bezogen auf eingesetzte Diphenole verwendet werden. Phenolische Verzweigungsmittel können mit den Diphenolen vorgelegt, Säurechlorid-Verzweigungsmittel können zusammen mit den Säuredichloriden eingetragen werden.

In den thermoplastischen, aromatischen Polyestercarbonaten kann der Anteil an Carbonatstruktureinheiten beliebig variieren. Vorzugsweise beträgt der Anteil an Carbonatgruppen bis zu 100 Mol-%, insbesondere bis zu 80 Mol-%, besonders bevorzugt bis zu 50 Mol-%, bezogen auf die Summe an Estergruppen und Carbonatgruppen. Sowohl der Ester- als auch der Carbonatanteil der aromatischen Polyestercarbonate kann in Form von Blöcken oder statistisch verteilt im Polykondensat vorliegen.

Die relative Lösungsviskosität ( $\eta_{rel}$ ) der aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate liegt im Bereich 1,18 bis 1,4, bevorzugt im Bereich 1,26 bis 1,4, insbesondere im Bereich 1,28 bis 1,35 (gemessen an Lösungen von 0,5 g Polycarbonat oder Polyestercarbonat in 100 ml Methylenchlorid-Lösung bei 25°C).

Die thermoplastischen, aromatischen Polycarbonate und Polyestercarbonate können allein oder im beliebigen Gemischen miteinander eingesetzt werden.

**Komponente B**

Die Komponente B umfasst ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von

5     B.1     5 bis 95, vorzugsweise 30 bis 90 Gew.-%, wenigstens eines Vinylmonomeren  
auf

10     B.2     95 bis 5, vorzugsweise 70 bis 10 Gew.-% einer oder mehrerer Pfropfgrund-  
lagen mit Glasübergangstemperaturen  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , beson-  
ders bevorzugt  $< -20^{\circ}\text{C}$ .

Die Pfropfgrundlage B.2 hat im allgemeinen eine mittlere Teilchengröße ( $d_{50}$ -Wert)  
von 0,05 bis 10  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise 0,1 bis 5  $\mu\text{m}$ , besonders bevorzugt 0,2 bis 1  $\mu\text{m}$ .

15     Monomere B.1 sind vorzugsweise ein Gemisch aus

20     B.1.1    50 bis 99 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaro-  
maten (wie beispielsweise und bevorzugt Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methyl-  
styrol) und/oder Methacrylsäure-( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkylester (wie z.B. und bevorzugt  
Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat) und

25     B.1.2    1 bis 50 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile wie beispielsweise  
und bevorzugt Acrylnitril und Methacrylnitril) und/oder (Meth)Acrylsäure-  
( $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ )-Alkylester (wie z.B. und bevorzugt Methylmethacrylat, n-Butyl-  
acrylat, t-Butylacrylat) und/oder Derivate (wie beispielsweise und bevorzugt  
Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise und bevor-  
zugt Maleinsäureanhydrid und/oder N-Phenyl-Maleinimid).

30     Bevorzugte Monomere B.1.1 sind ausgewählt aus mindestens einem der Monomere  
Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol und Methylmethacrylat, bevorzugte Monomere B.1.2 sind

ausgewählt aus mindestens einem der Monomere Acrylnitril, Maleinsäureanhydrid und Methylmethacrylat.

Besonders bevorzugte Monomere sind B.1.1 Styrol und B.1.2 Acrylnitril.

5

Für die Pffropfpolymerisate B geeignete Pffropfgrundlagen B.2 sind beispielsweise Dienkautschuke, EP(D)M-Kautschuke, also solche auf Basis Ethylen/Propylen und gegebenenfalls Dien, sowie Acrylat-, Polyurethan-, Silikon-, und Ethylen/Vinylacetat-Kautschuke.

10

Bevorzugte Pffropfgrundlagen B.2 sind Dienkautschuke (z. B. auf Basis Butadien, Isopren etc.) oder Gemische von Dienkautschuken oder Copolymerisate von Dienkautschuken oder deren Gemischen mit weiteren copolymerisierbaren Monomeren (z.B. gemäß B.1.1 und B.1.2), mit der Maßgabe, dass die Glasübergangstemperatur der Komponente B.2 unterhalb  $< 10^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $< 0^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt  $< -10^{\circ}\text{C}$  liegt.

15

Besonders bevorzugt ist reiner Polybutadienkautschuk.

20

Besonders bevorzugte Polymerisate B sind ABS-Polymerisate (Emulsions-, Masse- und Suspensions-ABS), wie sie z.B. in der DE-A 2 035 390 (=US-A 3 644 574) oder in der DE-A 2 248 242 (=GB-A 1 409 275) bzw. in Ullmann, Enzyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 19 (1980), S. 280 ff. beschrieben sind. Der Gelanteil der Pffropfgrundlage B.2 beträgt mindestens 30 Gew.-%, vorzugsweise mindestens 40 Gew.-% (in Toluol gemessen).

25

Die Pffropfcopolymerisate B werden durch radikalische Polymerisation, z.B. durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massepolymerisation, vorzugsweise durch Emulsions- oder Massepolymerisation hergestellt.

30

Besonders bevorzugt als Komponente B ist Emulsions-ABS.

Geeignete Pfropfkautschuke sind insbesondere auch solche ABS-Polymerisate, die durch Redox-Initiierung mit einem Initiatorsystem aus organischem Hydroperoxid und Ascorbinsäure gemäß US-A 4 937 285 hergestellt werden.

5

Da bei der Pfropfreaktion die Pfropfmonomeren bekanntlich nicht unbedingt vollständig auf die Pfropfgrundlage aufgepfropft werden, werden erfindungsgemäß unter Pfropfpolymerisaten B auch solche Produkte verstanden, die durch (Co)Polymerisation der Pfropfmonomere in Gegenwart der Pfropfgrundlage gewonnen werden und bei der Aufarbeitung mit anfallen.

10

Geeignete Acrylatkautschuke gemäß B.2 der Polymerisate B sind vorzugsweise Polymerisate aus Acrylsäurealkylestern, gegebenenfalls mit bis zu 40 Gew.-%, bezogen auf B.2 anderen polymerisierbaren, ethylenisch ungesättigten Monomeren. Zu den bevorzugten polymerisierbaren Acrylsäureestern gehören C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-Alkylester, beispielsweise Methyl-, Ethyl-, Butyl-, n-Octyl- und 2-Ethylhexylester sowie Mischungen dieser Monomeren.

15

Zur Vernetzung können Monomere mit mehr als einer polymerisierbaren Doppelbindung copolymerisiert werden. Bevorzugte Beispiele für vernetzende Monomere sind Ester ungesättigter Monocarbonsäuren mit 3 bis 8 C-Atomen und ungesättigter einwertiger Alkohole mit 3 bis 12 C-Atomen, oder gesättigter Polyole mit 2 bis 4 OH-Gruppen und 2 bis 20 C-Atomen, wie z.B. Ethylenglykoldimethacrylat, Allylmethacrylat; mehrfach ungesättigte heterocyclische Verbindungen, wie z.B. Trivinyl- und Triallylcyanurat; polyfunktionelle Vinylverbindungen, wie Di- und Trivinylbenzole; aber auch Triallylphosphat und Diallylphthalat.

20

25

Bevorzugte vernetzende Monomere sind Allylmethacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat, Diallylphthalat und heterocyclische Verbindungen, die mindestens 3 ethylenisch ungesättigte Gruppen aufweisen.

30

Besonders bevorzugte vernetzende Monomere sind die cyclischen Monomere Triallylcyanurat, Triallylisocyanurat, Triacryloylhexahydro-s-triazin, Triallylbenzole. Die Menge der vernetzten Monomere beträgt vorzugsweise 0,02 bis 5, insbesondere 0,05 bis 2 Gew.-%, bezogen auf die Pfropfgrundlage B.2.

5

Bei cyclischen vernetzenden Monomeren mit mindestens 3 ethylenisch ungesättigten Gruppen ist es vorteilhaft, die Menge auf unter 1 Gew.-% der Pfropfgrundlage B.2 zu beschränken.

- 10 Bevorzugte "andere" polymerisierbare, ethylenisch ungesättigte Monomere, die neben den Acrylsäureestern gegebenenfalls zur Herstellung der Pfropfgrundlage B.2 dienen können, sind z. B. Acrylnitril, Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, Acrylamide, Vinyl-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alkylether, Methylmethacrylat, Butadien. Bevorzugte Acrylatkautschuke als Pfropfgrundlage B.2 sind Emulsionspolymerisate, die einen Gelgehalt von mindestens 60 Gew.-% aufweisen.

15

Weitere geeignete Pfropfgrundlagen gemäß B.2 sind Silikonkautschuke mit pfropfaktiven Stellen, wie sie in den DE-A 3 704 657, DE-A 3 704 655, DE-A 3 631 540 und DE-A 3 631 539 beschrieben werden.

20

Der Gelgehalt der Pfropfgrundlage B.2 wird bei 25°C in einem geeigneten Lösungsmittel bestimmt (M. Hoffmann, H. Krömer, R. Kuhn, Polymeranalytik I und II, Georg Thieme-Verlag, Stuttgart 1977).

- 25 Die mittlere Teilchengröße  $d_{50}$  ist der Durchmesser, oberhalb und unterhalb dessen jeweils 50 Gew.-% der Teilchen liegen. Er kann mittels Ultrazentrifugennmessung (W. Scholtan, H. Lange, Kolloid, Z. und Z. Polymere 250 (1972), 782-1796) bestimmt werden.

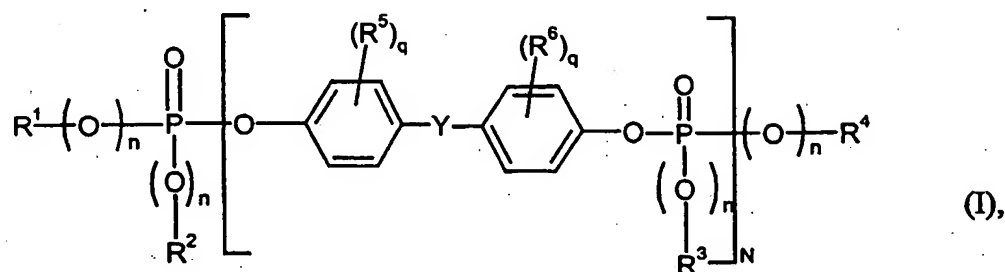
30



**Komponente C**

Als Flammenschutzmittel enthalten die erfindungsgemäßen Formmassen eine oder mehrere Phosphorverbindungen der Formel (I)

5



in der die Reste generell die oben beschriebene Bedeutung haben.

10 Die erfindungsgemäß geeigneten Phosphorverbindungen gemäß Komponente C sind bekannt (s. beispielsweise Ullmanns Encyklopädie der Technischen Chemie, Bd. 18, S. 301 ff. 1979; Houben-Weyl, Methoden der Organischen Chemie, Bd. 12/1, S. 43; Beilstein, Bd. 6, S. 177).

15 Bevorzugte Substituenten  $\text{R}^1$  bis  $\text{R}^4$  umfassen z.B. Methyl, Propyl, iso-Propyl, Butyl, tert-Butyl, Octyl, Phenyl, Naphthyl, sowie  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -alkylsubstituiertes Aryl wie z.B. Kresyl, Xylenyl, Propylphenyl, Butylphenyl und Cumyl. Besonders bevorzugt ist Phenyl.

20  $\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  bedeuten vorzugsweise Methyl.

Y steht vorzugsweise für  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylen, insbesondere für Isopropyliden oder Methylen.

25 q kann 0, 1, 2, 3 oder 4 sein, vorzugsweise ist q 0, 1 oder 2.

n kann 0 oder 1 sein, vorzugsweise ist  $n = 1$ .

N kann Werte von 0,1 bis 30 annehmen, bevorzugt sind Werte von 0,5 bis 10, insbesondere von 0,7 bis 5. Als erfindungsgemäße Komponente C können auch  
5 Mischungen verschiedener Phosphate gemäß Formel (I) eingesetzt werden. In diesem Fall kann N die oben genannten Werte als Durchschnittswerte annehmen. In den Gemischen können auch Monophosphorverbindungen ( $N=0$ ) enthalten sein.

Monophosphorverbindungen der Formel (I) sind insbesondere Tributylphosphat, Tri-  
10 phenylphosphat, Trikresylphosphat, Diphenylkresylphosphat, Diphenyloctylphosphat, Diphenyl-2-ethylkresylphosphat, Tri-(isopropylphenyl)-phosphat, Methylphosphonsäuredimethylester, Methylphosphonsäurediphenylester, Phenylphosphonsäurediethylester, Triphenylphosphinoxid oder Trikresylphosphinoxid. Besonders bevorzugte Monophosphorverbindung ist Triphenylphosphat.

15 Die gemittelten N-Werte können bestimmt werden, indem mittels geeigneter Methode (Gaschromatographie (GC), High Pressure Liquid Chromatography (HPLC), Gelpermeationschromatographie (GPC)) die Zusammensetzung der Phosphat-Mischung (Molekulargewichtsverteilung) bestimmt wird und daraus die  
20 Mittelwerte für N berechnet werden.

#### Komponente D

Als Komponente D können die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen auch  
25 fluorierte Polyolefine als Antitropfmittel enthalten. Allerdings darf die Menge des zugesetzten fluorierten Polyolefins nur so gering sein, dass die Anforderungen der DIN/VDE-Norm 0472, Teil 815 erfüllt bleiben, d.h. der Fluorgehalt der Gesamtzusammensetzung darf 0,1 Gew.-% nicht übersteigen.

30 Fluorierte Polyolefine sind allgemein bekannt (vgl. z.B. EP-A 640 655). Handelsübliches Produkt ist beispielsweise Teflon® 30 N von der Firma DuPont.

Die fluorierten Polyolefine können auch in Form einer koagulierten Mischung von Emulsionen der fluorierten Polyolefine mit Emulsionen der Pffropfpolymerisate (B) oder mit einer Emulsion eines Copolymerisats vorzugsweise auf Styrol/Acrylnitril-Basis eingesetzt werden, wobei das fluorierte Polyolefin als Emulsion mit einer  
5 Emulsion des Pffropfpolymerisats bzw. Copolymerisats gemischt und anschließend koaguliert wird.

Weiterhin können die fluorierten Polyolefine als Präcompound mit dem Pffropfpolymerisat (B) oder einem Copolymerisat auf vorzugsweise Styrol/Acrylnitril-Basis  
10 eingesetzt werden. Die fluorierten Polyolefine werden als Pulver mit einem Pulver oder Granulat des Pffropfpolymerisats bzw. Copolymerisats vermischt und in der Schmelze im allgemeinen bei Temperaturen von 200 bis 330°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern oder Doppelwellenschnecken compoundingiert.

Die fluorierten Polyolefine können auch in Form eines Masterbatches eingesetzt werden, welcher durch Emulsionspolymerisation mindestens eines monoethylenisch ungesättigten Monomers in Gegenwart einer wässrigen Dispersion des fluorierten Polyolefins hergestellt wird. Bevorzugte Monomerkomponenten sind Styrol, Acrylnitril und Mischungen daraus. Das Polymerisat wird nach saurer Fällung und nach-  
20 folgender Trocknung als rieselfähiges Pulver eingesetzt.

Die Koagulate, Präcompounds bzw. Masterbatches besitzen üblicherweise Feststoffgehalte an fluoriertem Polyolefin von 5 - 95 Gew.-%, vorzugsweise 7 bis 60 Gew.-%.

## 25 Komponente E

Die erfindungsgemäßen Zusammensetzungen können als Komponente (E) auch weitere Polymere enthalten.

30 Geeignet sind bevorzugt Vinyl(co)Polymerisate (E.1) von mindestens einem Monomeren aus der Gruppe der Vinylaromaten, Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile),

(Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester, ungesättigte Carbonsäuren sowie Derivate (wie Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren. Insbesondere geeignet sind (Co)Polymerisate aus

- 5 E.1.1 50 bis 99, vorzugsweise 60 bis 90 Gew.-Teilen Vinylaromaten und/oder kernsubstituierten Vinylaromaten wie beispielsweise und bevorzugt Styrol,  $\alpha$ -Methylstyrol, p-Methylstyrol) und/oder Methacrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester wie z.B. und bevorzugt Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat), und
- 10 E.1.2 1 bis 50, vorzugsweise 10 bis 40 Gew.-Teilen Vinylcyanide (ungesättigte Nitrile) wie Acrylnitril und Methacrylnitril und/oder (Meth)Acrylsäure-(C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>)-Alkylester (wie z.B. und bevorzugt Methylmethacrylat, n-Butylacrylat, t-Butylacrylat) und/oder ungesättigte Carbonsäuren (wie beispielsweise und bevorzugt Maleinsäure) und/oder Derivate (wie beispielsweise und
- 15 bevorzugt Anhydride und Imide) ungesättigter Carbonsäuren (beispielsweise und bevorzugt Maleinsäureanhydrid und/oder N-Phenyl-Maleinimid).

Die (Co)Polymerisate E.1 sind harzartig, thermoplastisch und kautschukfrei.

- 20 Besonders bevorzugt ist das Copolymerisat aus E.1.1 Styrol und E.1.2 Acrylnitril.

- Die (Co)Polymerisate gemäß E.1 sind bekannt und lassen sich durch radikalische Polymerisation, insbesondere durch Emulsions-, Suspensions-, Lösungs- oder Massopolymerisation herstellen. Die (Co)Polymerisate gemäß Komponente E.1 besitzen
- 25 vorzugsweise Molekulargewichte  $M_w$  (Gewichtsmittel, ermittelt durch Lichtstreuung oder Sedimentation) zwischen 15 000 und 200 000.

Geeignet sind weiterhin Polyalkylenterephthalate (E.2) wie sie in EP-A-841 187 beschrieben sind.

Bevorzugt sind Polyalkylenterephthalate, die aus Terephthalsäure und/oder deren reaktionsfähigen Derivaten (z.B. deren Dialkylestern) und Ethylenglykol und/oder Butandiol-1,4 hergestellt worden sind, und Mischungen dieser Polyalkylenterephthalate.

5

### **Komponente F**

Desweiteren können der Polycarbonatzusammensetzung anorganische Materialien zugesetzt werden, insbesondere solche die die Schmelzestabilität aufgrund eines thixotropen Effektes verbessern und in solchen Mengen, dass sie sich auf die mechanischen Eigenschaften des Materials positiv oder zumindest nicht negativ auswirken. In Frage kommen hierfür prinzipiell alle feinvermahlenden anorganischen Materialien. Diese können z.B. partikel-, schuppenförmigen oder faserförmigen Charakter haben. Beispielhaft seien an dieser Stelle genannt Kreide, Quarzpulver, Titandioxid, Silikate/Aluminosilikate wie z.B. Talk, Wollastonit, Glimmer/Tonschichtmineralien, Montmorillonit, insbesondere auch in einer durch Ionenaustausch modifizierten, organophilen Form, Kaolin, Zeolithe, Vermiculit sowie Aluminiumoxid, Silica, Magnesiumhydroxid, Aluminiumhydroxid und Glasfasern/Glasschuppen. Es können auch Mischungen verschiedener anorganischer Materialien zum Einsatz kommen.

10  
15  
20

Die anorganischen Materialien können oberflächenbehandelt, z.B. silanisiert sein, um eine bessere Polymerverträglichkeit zu gewährleisten.

Die anorganischen Materialien kommen in Konzentrationen von 0 bis 5 Gew.-%, bevorzugt von 0 bis 3 Gew.-%, insbesondere von 0 bis 1,5 Gew.-% bezogen auf die Gesamtzusammensetzung zum Einsatz.

25

Bevorzugt kommen anorganische Materialien mit schuppenförmigen Charakter zum Einsatz, wie z.B. Talk, Glimmer/Tonschichtmineralien, Montmorillonit, insbe-

30

sondere auch in einer durch Ionenaustausch modifizierten, organophilen Form, Kaolin, und Vermiculit.

Besonders bevorzugt ist Talk.

5

Unter Talk wird ein natürlich vorkommender oder synthetisch hergestellter Talk verstanden.

10

Reiner Talk hat die chemische Zusammensetzung  $3 \text{MgO} \cdot 4 \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$  und somit einen MgO-Gehalt von 31,9 Gew.-%, einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 63,4 Gew.-% und einen Gehalt an chemisch gebundenem Wasser von 4,8 Gew.-%. Es handelt sich um ein Silikat mit Schichtstruktur.

15

Natürlich vorkommende Talkmaterialien besitzen im allgemeinen nicht die oben aufgeführte Idealzusammensetzung, da sie durch partiellen Austausch des Magnesiums durch andere Elemente, durch partiellen Austausch von Silizium, durch z.B. Aluminium und/oder durch Verwachsungen mit anderen Mineralien wie z.B. Dolomit, Magnesit und Chlorit verunreinigt sind. Auch diese verunreinigten natürlichen Talkpulver können in den erfindungsgemäßen Formmassen zum Einsatz kommen, bevorzugt sind jedoch Talktypen hoher Reinheit. Diese sind gekennzeichnet durch einen MgO-Gehalt von 28 bis 35 Gew.-%, bevorzugt 30 bis 33 Gew.-%, besonders bevorzugt 30,5 bis 32 Gew.-% und einen  $\text{SiO}_2$ -Gehalt von 55 bis 65 Gew.-%, bevorzugt 58 bis 64 Gew.-%, besonders bevorzugt 60 bis 62,5 Gew.-%. Bevorzugte Talktypen zeichnen sich des Weiteren durch einen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von kleiner als 5 Gew.-%, besonders bevorzugt kleiner als 1 Gew.-%, insbesondere kleiner als 0,7 Gew.-%, aus.

25

30

Vorteilhaft ist insbesondere der Einsatz von Talk in Form von feinvermahlenden Typen mit einer mittleren größten Teilchengröße  $d_{50}$  von  $< 20 \mu\text{m}$ , bevorzugt  $< 10 \mu\text{m}$ , besonders bevorzugt  $< 5 \mu\text{m}$ , ganz besonders bevorzugt  $\leq 2,5 \mu\text{m}$ .

Als bevorzugte anorganische Komponente seien desweiteren genannt feinstteilige (nanoskalige) anorganische Verbindungen aus einem oder mehreren Metallen der 1. bis 5. Hauptgruppe und 1. bis 8. Nebengruppe des Periodensystems, bevorzugt aus der 2. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe, besonders bevorzugt aus der 3. bis 5. Hauptgruppe und 4. bis 8. Nebengruppe mit den Elementen Sauerstoff, Schwefel, Bor, Phosphor, Kohlenstoff, Stickstoff, Wasserstoff und/oder Silizium.

Bevorzugte Verbindungen sind beispielsweise Oxide, Hydroxide, wasserhaltige/basische Oxide, Sulfate, Sulfit, Sulfid, Carbonate, Carbide, Nitrate, Nitrite, Nitride, Borate, Silikate, Phosphate und Hydride.

Besonders bevorzugte feinstteilige anorganische Verbindungen sind beispielsweise TiN, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub>, WC, ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlO(OH), ZrO<sub>2</sub>, SiO<sub>2</sub>, Eisenoxide, BaSO<sub>4</sub>, Vanadiumoxide, Zinkborat, Silikate wie Al-Silikate, Mg-Silikate. Mischungen und/oder dotierte Verbindungen können ebenfalls verwendet werden. Die nanoskaligen Partikel können mit organischen Molekülen oberflächenmodifiziert sein.

Insbesondere bevorzugt ist nanoskaliges AlO(OH).

Die durchschnittlichen Teilchendurchmesser der nanoskaligen anorganischen Materialien sind kleiner gleich 200 nm, bevorzugt kleiner gleich 150 nm, insbesondere 1 bis 100 nm.

Teilchengröße und Teilchendurchmesser bedeutet immer den mittleren Teilchendurchmesser  $d_{50}$ , ermittelt durch Ultrazentrifugenmessungen nach W. Scholtan et al., Kolloid-Z. und Z. Polymere 250 (1972), S. 782 bis 796.

Die nanoskaligen anorganischen Verbindungen können als Pulver, Pasten, Sole, Dispersionen oder Suspensionen vorliegen. Durch Fällung können aus Dispersionen, Sole oder Suspensionen Pulver erhalten werden.

### Komponente G

Die erfindungsgemäßen Formmassen können weitere übliche Additive, wie z.B. von Komponente (D) verschiedene Antitropfmittel, von Komponente (C) verschiedene  
5 Flammenschutzmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nukleiermittel, Antistatika, Stabilisatoren, Farbstoffe und Pigmente in einer wirksamen Konzentration enthalten.

Die erfindungsgemäßen Formmassen enthaltend die Komponenten A-G und gegebenenfalls weitere Zusätze, werden hergestellt, indem man die jeweiligen Bestand-  
10 teile in bekannter Weise vermischt und bei Temperaturen von 200°C bis 300°C in üblichen Aggregaten wie Innenknetern, Extrudern und Doppelwellenschnecken schmelzcompoundiert oder schmelzextrudiert.

Die Vermischung der einzelnen Bestandteile kann in bekannter Weise sowohl suk-  
15 zessive als auch simultan erfolgen, und zwar sowohl bei etwa 20°C (Raumtemperatur) als auch bei höherer Temperatur.

Die erfindungsgemäßen thermoplastischen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer ausgezeichneten Flammwidrigkeit sowie ihrer guten mechanischen Eigenschaften  
20 und ihres guten Verarbeitungsverhaltens zur Herstellung von Formkörpern jeglicher Art, insbesondere natürlich von solchen, für die Konformität mit DIN/VDE-Norm 0472, Teil 815 gefordert wird. Die Formkörper können nach den bekannten Verfahren hergestellt werden, z.B. durch Spritzguss und Extrusion.

25 Die erfindungsgemäßen Formmassen eignen sich aufgrund ihrer rheologischen Eigenschaften insbesondere auch für die Herstellung von Platten, Profilen und Formkörpern im Extrusions-, Extrusionsblas- und Tiefziehverfahren.

Beispiele für herstellbare Formkörper sind: Gehäuseteile jeder Art, z.B. für Haushaltsgeräte wie Saftpressen, Kaffeemaschinen, Mixer; für Elektromotoren wie in  
30 Rasenmähern, Bohrmaschinen, etc. sowie für Büromaschinen, wie Monitore, (trag-



5 bare) Computer, Drucker und Kopierer. Weitere mögliche Einsatzgebiete sind Abdeckplatten, Fenster-/Türprofile sowie Elektroinstallationskanäle/-rohre, Kabelleiter und Verdrahtungskanäle, Stromschienenabdeckungen sowie Formteile, Extrusionsprofile oder Platten für den Kfz-/Schienenfahrzeug-/Flugzeug-Sektor (z.B. Innenverkleidungen). Die Formmassen sind außerdem auf dem Gebiet der Elektrotechnik z.B. für Schalter, Steckdosen und Platinen sowie für Verteiler- und Stromzählerkästen einsetzbar.

10 Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Verfahren zur Herstellung der Zusammensetzung, Verwendung der Zusammensetzung zur Herstellung von Formkörpern sowie die Formkörper selbst.

## Beispiele

### Komponente A

- 5      Verzweigtes Polycarbonat auf Basis Bisphenol A mit einer relativen Lösungsviskosität von 1,32 gemessen in Methylenchlorid bei 25°C und in einer Konzentration von 0,5 g/100 ml.

### Komponente B

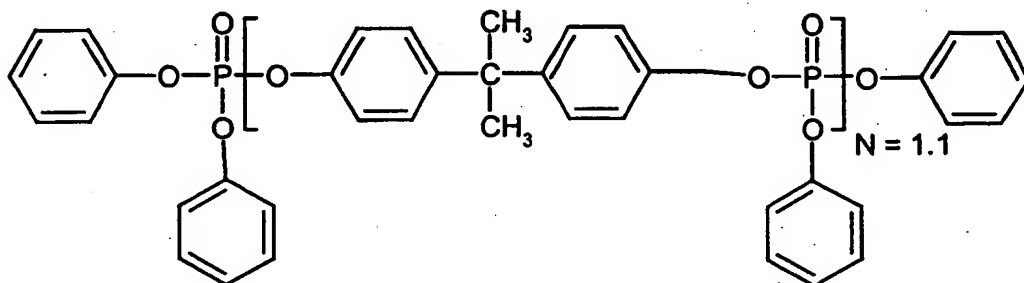
10

Pfropfpolymerisat, hergestellt durch Emulsionspolymerisation, von 45 Gew.-Teilen Styrol und Acrylnitril im Verhältnis von 72:28 auf 55 Gew.-Teilen eines teilchenförmigen vernetzten Polybutadienkautschuks (mittlerer Teilchendurchmesser  $d_{50} = 0,3$  bis  $0,4 \mu\text{m}$ ).

15

### Komponente C.1

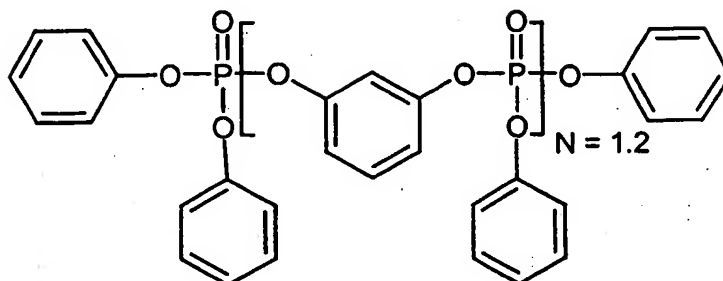
Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat



20

**Komponente C.2**

Resorcinol-basierendes Oligophosphat (Vergleich)



5

Zur Bestimmung der angegebenen zahlengemittelten N-Werte der Komponenten C.1 und C.2 wurden zuerst die Anteile der oligomeren Phosphate durch HPLC-Messungen bestimmt:

10

Säulentyp:	LiChrosorp RP-8
Elutionsmittel im Gradienten:	Acetonitril/Wasser 50:50 bis 100:0
Konzentration:	5 mg/ml

15 Aus den Anteilen der einzelnen Komponenten (Mono- und Oligophosphate) wurden dann nach bekannten Verfahren die zahlengewichteten N-Mittelwerte berechnet.

**Komponente D.1**

20 Das Polytetrafluorethylen-Präparat (D.1) wird hergestellt durch Cofällung einer Mischung wässriger Emulsionen des Pfropfpolymerisats (B) und eines Tetrafluorethylenpolymerisats. Das Gewichtsverhältnis Pfropfpolymerisat (B) zum Tetrafluorethylenpolymerisat im Koagulat ist 90 Gew.-% zu 10 Gew.-%. Die Tetrafluorethylenpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 60 Gew.-%, der

25 mittlere PTFE-Teilchendurchmesser liegt zwischen 0,05 und 0,5 µm. Die Pfropfpolymerisat-Emulsion besitzt einen Feststoffgehalt von 34 Gew.-% und einen mittleren Latexteilchendurchmesser von 0,3 bis 0,4 µm.

5 Zur Herstellung von (D.1) wird die Emulsion des Tetrafluorethylenpolymerisats (Teflon 30 N der Fa. DuPont) mit der Emulsion des Pfropfpolymerisats (B) vermischt und mit 1,8 Gew.-%, bezogen auf Polymerfeststoff, phenolischer Antioxidantien stabilisiert. Bei 85 bis 95°C wird die Mischung mit einer wässrigen Lösung von  $\text{MgSO}_4$  (Bittersalz) und Essigsäure bei pH 4 bis 5 koagulierte, filtriert und bis zur praktischen Elektrolytfreiheit gewaschen, anschließend durch Zentrifugation von der Hauptmenge Wasser befreit und danach bei 100°C zu einem Pulver getrocknet.

10 **Komponente D.2**

Blendex 449: Pulverförmiges PTFE-Präparat der Firma General Electric Plastics bestehend aus 50 Gew.-% PTFE enthalten in einer SAN-Copolymermatrix.

15 **Komponente F.1**

Naintsch A3: Feinstvermahlener hochreiner Talk der Firma Naintsch Mineralwerke GmbH (Graz, Österreich).

20 **Komponente F.2**

Pural 200: Nanoskaliges  $\text{AlO}(\text{OH})$  mit Böhmitstruktur der Firma Condea Chemie GmbH (Hamburg, Deutschland).

25 **Komponente G.1**

Phosphitstabilisator

## **Komponente G.2**

Pentaerythrittrastearat als Entformungsmittel

### **5     Herstellung und Prüfung der erfindungsgemäßen Formmassen**

Das Mischen der Komponenten A bis G erfolgte auf einem ZSK 25 Laborextruder (Werner & Pfleiderer) bei einer Massetemperatur von 260°C, einem Durchsatz von 15 kg/h und einer Schneckenrotationsfrequenz von 200 U/min. Die Formkörper wurden auf einer Spritzgießmaschine (Typ Arburg 270E) bei 260°C hergestellt.

Das Spannungsrisssverhalten wird an Stäben der Abmessung 80 x 10 x 4 mm untersucht. Als Testmedium wird eine Mischung aus 60 Vol.-% Toluol und 40 Vol.-% Isopropanol verwendet. Die Probekörper werden mittels einer Kreisbogenschablone vorgedehnt (Vordehnung 0,2 bis 2,4 %) und bei Raumtemperatur 5 Minuten im Testmedium gelagert. Die Beurteilung des Spannungsrisssverhaltens erfolgt über die Randfaserdehnung, die mindestens erforderlich ist, damit der Stab innerhalb der 5-minütigen Expositionszeit im Testmedium bricht.

Die Kerbschlagzähigkeit (ak) wird bei Raumtemperatur gemäß ISO 180-1A bestimmt.

Die Vicat B 120-Temperatur wird gemäß ISO 306 mit einer Aufheizrate von 120 K/h und einer Stempellast von 50 N bestimmt.

Die Flammwidrigkeit wird gemäß UL94V beurteilt an Stäben mit einer Dicke von 1,2 und 1,5 mm.

Die Schmelzeviskosität im Niedrigscherbereich (Scherrate von 100 s<sup>-1</sup>) wird bestimmt als Mass für die Schmelzestabilität bei der Extrusionsverarbeitung gemäß DIN 54811 bei 260°C.

Der MVR wird bestimmt gemäß ISO 1133 bei 260°C unter Verwendung einer Stempellast von 5 kg.

Tabelle 1

## Zusammensetzung und Eigenschaften

Beispiel/ Komponenten	V1*	V2*	V3*	1	2	3	4
A	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	84,2	82,75
B	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	6,0
C.1	-	-	-	10,0	10,0	10,0	10,0
C.2	10,0	10,0	10,0	-	-	-	-
D.1	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	-
D.2	-	-	-	-	-	-	0,25
F.1	-	0,7	-	-	0,7	-	-
F.2	-	-	0,7	-	-	0,7	-
G.1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
G.2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Eigenschaften ESC	0,6	1,0	0,8	1,4	2,2	1,8	1,8
Bruch [%]							
$a_k$ (23°C)	14,0	16,4	13,8	15,5	37,4	28,8	48,2
Vicat B 120	108	106	107	117	115	115	112
MVR	15,0	12,5	12,3	10,4	8,8	9,4	9,2
[260°C/5kg]							
Schmelzeviskosität [260°C, 100 s <sup>-1</sup> ]	772	933	980	1127	1236	1245	1227
[Pa s]							
UL94 V bei 1,5 mm	V-0 (5 s)	V-0 (7 s)	V-0 (3 s)	V-0 (6 s)	V-0 (7 s)	V-0 (2 s)	V-0 (10 s)
UL94 V bei 1,2 mm	V-0 (17 s)	V-0 (17 s)	V-0 (22 s)	V-0 (24 s)	V-0 (8 s)	V-0 (19 s)	V-0 (21 s)

\* Vergleichsversuch

Aus Tabelle 1 geht hervor, dass durch Einsatz von Bisphenol-A-basierendem Oligophosphat (Beispiele 1-3) statt Resorcinol-basierendem Oligophosphat (Vergleichsbeispiele V1-V3).

- 5 a) eine verbesserte Wärmeformbeständigkeit,  
b) ein deutlich verbessertes ESC-Verhalten,  
c) ein verbessertes Kerbschlagzähigkeitsniveau und  
d) im Hinblick auf Extrusionsanwendungen eine deutlich verbesserte Schmelzestabilität

10

erzielt werden kann. Die Flammwidrigkeit bleibt auf einem unverändert gutem Niveau. Der Teflongehalt aller Beispiele und Vergleichsbeispiele ist konform mit den Einschränkungen der DIN/VDE-Norm 0472, Teil 815.

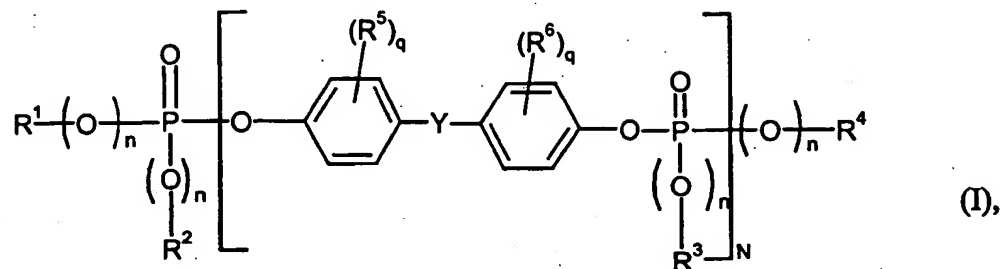
15 Tabelle 1 zeigt desweiteren, dass durch Zusatz kleiner Mengen anorganischer  
Materialien wie z.B. Talk oder nanoskaligem  $\text{AlO}(\text{OH})$ , eine weitere Verbesserung  
der Kerbschlagzähigkeit, des ESC-Verhaltens und der Schmelzestabilität, beim Talk  
sogar auch der Flammwidrigkeit realisierbar ist. Eine entsprechende Verbesserung  
der mechanischen und rheologischen Eigenschaften kann aber auch ohne Zusatz an-  
20 organischer Materialien durch Erhöhung des Pfpfopolymerisatanteils erzielt werden  
(Beispiel 4).

20



**Patentansprüche**

1. Zusammensetzungen enthaltend mindestens ein Polycarbonat, mindestens einen Schlagzähmodifikator und mindestens ein phosphorhaltiges Flamm-  
schutzmittel der allgemeinen Formel (I)



worin

$\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ ,  $\text{R}^3$  und  $\text{R}^4$  jeweils unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_8$ -Alkyl, gegebenenfalls durch Alkyl substituiertes  $\text{C}_5$ - $\text{C}_6$ -Cycloalkyl,  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{10}$ -Aryl oder  $\text{C}_7$ - $\text{C}_{12}$ -Aralkyl,

$n$  unabhängig voneinander 0 oder 1,

$q$  unabhängig voneinander 0, 1, 2, 3 oder 4,

$N$  eine Zahl zwischen 0,1 und 30,

$\text{R}^5$  und  $\text{R}^6$  unabhängig voneinander  $\text{C}_1$ - $\text{C}_4$ -Alkyl und

$\text{Y}$   $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkyliden,  $\text{C}_1$ - $\text{C}_7$ -Alkylen,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkylen,  $\text{C}_5$ - $\text{C}_{12}$ -Cycloalkyliden, -O-, -S-, -SO-,  $\text{SO}_2$  oder -CO- bedeuten,

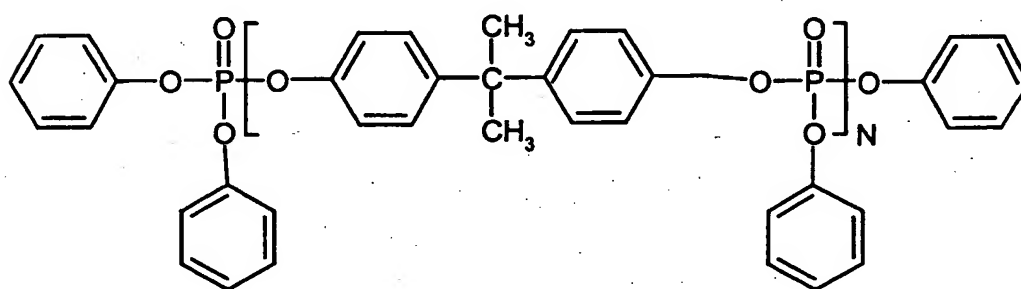
wobei die Formmassen dadurch gekennzeichnet sind, dass sie  $\leq 0,1$  Gew.-% Fluor bezogen auf die Gesamtzusammensetzung enthalten.

2. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 60 bis 98 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 0,5 bis 30 Gew.-% mindestens eines Pffropfpolymerisats, 1 bis 20 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels der allgemeinen Formel (I) und 0 bis 5 Gew.-% eines partikel-, schuppen- oder faserförmigen anorganischen Materials, wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten 100 ergibt.
3. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 70 bis 95 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 1 bis 15 Gew.-% mindestens eines Pffropfpolymerisats, 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels der allgemeinen Formel (I) und 0 bis 3 Gew.-% eines partikel-, schuppen- oder faserförmigen anorganischen Materials, wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten 100 ergibt.
4. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 enthaltend 75 bis 90 Gew.-% mindestens eines aromatischen Polycarbonats, 2 bis 10 Gew.-% mindestens eines Pffropfpolymerisats, 2 bis 15 Gew.-% mindestens eines phosphorhaltigen Flammenschutzmittels der allgemeinen Formel (I) und optional 0 bis 1,5 Gew.-% eines partikel-, schuppen- oder faserförmigen anorganischen Materials, wobei die Summe der Gew.-% der Komponenten 100 ergibt.
5. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 4 enthaltend zusätzlich ein fluoriertes Polyolefin, gegebenenfalls eingesetzt als Koagulat, Präcompound oder Masterbatch mit einem Pffropfpolymerisat oder einem Vinyl(co)polymerisat, in einer Menge, dass der Fluorgehalt der Zusammensetzung  $\leq 0,1$  Gew.-% beträgt.

6. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 5 enthaltend zusätzlich Vinyl-(co)polymerisate, Polyalkylterephthalate oder Mischungen daraus.

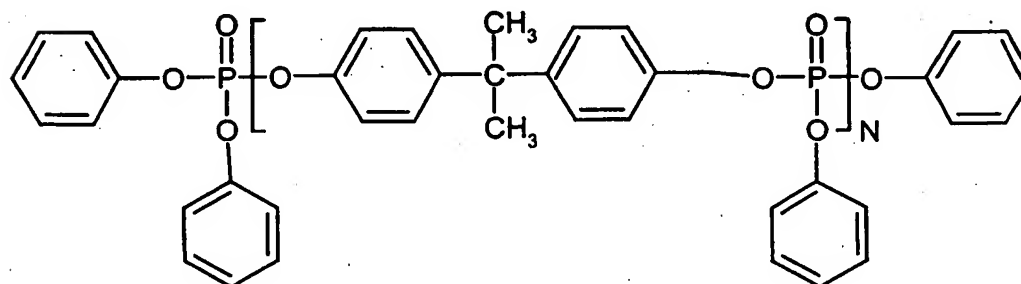
7. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 6 enthaltend ein Flammenschutzmittel der allgemeinen Formel 1 mit einem N-Wert von 0,7 bis 5.

8. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 7 enthaltend als Flammschutzmittel ein Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat der Formel



mit N zwischen 0,1 und 30.

9. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 8 enthaltend als Flammschutzmittel ein Bisphenol-A-basierendes Oligophosphat der Formel



mit N zwischen 0,7 und 5.

10. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 9 enthaltend als Schlagzähmodifikator ein oder mehrere Pfropfpolymerisate von 5 bis 95 Gew.-% wenigstens

eines Vinylmonomeren auf 95 bis 5 Gew.-% mindestens einer Pfropfgrundlage mit einer Glastemperatur  $< 10^{\circ}\text{C}$ .

- 5 11. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 mit Pfropfpolymerisaten auf der Grundlage von Dien-, EP(D)M-, Acrylat- oder Silikonkautschuken.
12. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 10 enthaltend ein Emulsions- oder Masse-ABS oder Mischungen daraus als Schlagzähmodifikator.
- 10 13. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 12 enthaltend weitere handelsübliche Additive, wie z.B. weitere Antitropfmittel, weitere Flammenschutzmittel, Gleit- und Entformungsmittel, Nuklearmittel, Antistatika, Stabilisatoren sowie Farbstoffe und Pigmente.
- 15 14. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 13 enthaltend als anorganisches Material Talk.
- 15 15. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 14 enthaltend Talk hoher Reinheit mit einem  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Gehalt von  $\leq 1$  Gew.-% bezogen auf den Talk.
- 20 16. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 14 enthaltend einen feinteiligen Talk mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $d_{50} \leq 2,5 \mu\text{m}$ .
- 25 17. Zusammensetzungen gemäß Anspruch 1 bis 13 enthaltend als anorganisches Material ein feinteiliges Pulver mit einem mittleren Partikeldurchmesser  $\leq 100 \text{ nm}$ .
- 30 18. Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass sie den UL94V-Test mit der Bewertung V-0 bei einer Wandstärke  $\leq 1,5 \text{ mm}$  bestehen.

19. Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der Gehalt an Chlor, Brom und Jod bezogen auf die Gesamtzusammensetzung  $\leq 0,2$  Gew.-% beträgt.
- 5 20. Verwendung anorganischer Materialien zur Erhöhung der Schmelzeviskosität und Schmelzestabilität von chlor- und bromfreien, schlagzähmodifizierten Polycarbonatformmassen.
- 10 21. Verfahren zur Herstellung der Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, wobei die einzelnen Komponenten gemischt und bei erhöhter Temperatur compoundiert werden.
- 15 22. Verwendung der Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche, zur Herstellung von Formkörpern bzw. Formteilen jeglicher Art.
- 20 23. Verwendung der Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche zur Herstellung von Profilen, Platten, Rohren und Kanälen im Extrusionsverfahren.
24. Formkörper bzw. Formteile sowie Profile, Platten, Rohre und Kanäle erhältlich aus den Polycarbonatformmassen gemäß einem oder mehreren der vorhergehenden Ansprüche.

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 C08K5/523 C08K5/5313 C08K3/34 C08L69/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 C08K C08L

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	DE 197 34 661 A (BAYER AG) 18 February 1999 (1999-02-18) cited in the application the whole document	1, 18-24
X	DE 198 01 198 A (BAYER AG) 22 July 1999 (1999-07-22) page 2, line 1 - line 5 page 8, line 67 - line 68 page 9, line 60 - line 61 claims 1-3, 8-11, 14-17	1, 18, 19, 21-24
X	EP 0 754 531 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22 January 1997 (1997-01-22) cited in the application claim 1; table 9	1, 18, 19, 21-24
	--- -/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.☒ Patent family members are listed in annex.

## \* Special categories of cited documents:

- \*A\* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- \*E\* earlier document but published on or after the international filing date
- \*L\* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- \*O\* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- \*P\* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- \*T\* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- \*X\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- \*Y\* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- \*&\* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

15 May 2001

Date of mailing of the international search report

25/05/2001

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Lohner, P

## C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P,X	DE 199 14 139 A (BAYER AG) 28 September 2000 (2000-09-28) page 8, line 44 - line 67 page 9, line 1 - line 2; claims 10-15; table 1	1,18,19, 21-24
X	--- WO 99 43747 A (GEN ELECTRIC) 2 September 1999 (1999-09-02) page 3, line 1 - line 8 page 8, line 19 - line 23; claims 1,6,11,14-16,18,19	1,19,21
X	--- EP 0 391 413 A (DOW CHEMICAL CO) 10 October 1990 (1990-10-10) page 2, line 1 - line 8 page 2, line 35 - line 37; claims 1,4-7	20
P,X	--- DE 199 60 316 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 31 May 2000 (2000-05-31) page 4, line 49 - line 68 page 5, line 63 -page 6, line 9 page 7, line 58 -page 8, line 28 page 11, line 1 - line 20 claims 1,6,9; table 1	20

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
DE 19734661 A	18-02-1999	AU 9070898 A BR 9811889 A CN 1266452 T WO 9907782 A EP 1003810 A	01-03-1999 22-08-2000 13-09-2000 18-02-1999 31-05-2000
DE 19801198 A	22-07-1999	AU 2715899 A BR 9906970 A CN 1288480 T WO 9936474 A EP 1047728 A	02-08-1999 10-10-2000 21-03-2001 22-07-1999 02-11-2000
EP 0754531 A	22-01-1997	JP 7278318 A DE 69519161 D KR 180852 B US 5961915 A CN 1141609 A,B WO 9527603 A	24-10-1995 23-11-2000 15-05-1999 05-10-1999 29-01-1997 19-10-1995
DE 19914139 A	28-09-2000	AU 4394800 A WO 0058394 A	16-10-2000 05-10-2000
WO 9943747 A	02-09-1999	EP 1056803 A	06-12-2000
EP 0391413 A	10-10-1990	US 5091461 A AU 630180 B AU 5298690 A CA 2014012 A DE 69029338 D DE 69029338 T JP 2294358 A JP 7033473 B KR 145067 B MX 165089 B	25-02-1992 22-10-1992 11-10-1990 07-10-1990 23-01-1997 05-06-1997 05-12-1990 12-04-1995 15-07-1998 21-10-1992
DE 19960316 A	31-05-2000	JP 2000186193 A	04-07-2000



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**

IPK 7 C08K5/523 C08K5/5313 C08K3/34 C08L69/00

Nach der internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 7 C08K C08L

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, WPI Data, PAJ

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	DE 197 34 661 A (BAYER AG) 18. Februar 1999 (1999-02-18) in der Anmeldung erwähnt das ganze Dokument	1,18-24
X	DE 198 01 198 A (BAYER AG) 22. Juli 1999 (1999-07-22) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 5 Seite 8, Zeile 67 - Zeile 68 Seite 9, Zeile 60 - Zeile 61 Ansprüche 1-3,8-11,14-17	1,18,19, 21-24
X	EP 0 754 531 A (ASAHI CHEMICAL IND) 22. Januar 1997 (1997-01-22) in der Anmeldung erwähnt Anspruch 1; Tabelle 9	1,18,19, 21-24
	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen☒ Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

\*A\* Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

\*E\* älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

\*L\* Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

\*O\* Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

\*P\* Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

\*T\* Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

\*X\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

\*Y\* Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

\*Z\* Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

15. Mai 2001

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

25/05/2001

Name und Postanschrift der internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
NL - 2280 HV Rijswijk  
Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,  
Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Beiensteter

Lohner, P

## C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
P,X	DE 199 14 139 A (BAYER AG) 28. September 2000 (2000-09-28) Seite 8, Zeile 44 - Zeile 67 Seite 9, Zeile 1 - Zeile 2; Ansprüche 10-15; Tabelle 1	1,18,19, 21-24
X	WO 99 43747 A (GEN ELECTRIC) 2. September 1999 (1999-09-02) Seite 3, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 8, Zeile 19 - Zeile 23; Ansprüche 1,6,11,14-16,18,19	1,19,21
X	EP 0 391 413 A (DOW CHEMICAL CO) 10. Oktober 1990 (1990-10-10) Seite 2, Zeile 1 - Zeile 8 Seite 2, Zeile 35 - Zeile 37; Ansprüche 1,4-7	20
P,X	DE 199 60 316 A (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO) 31. Mai 2000 (2000-05-31) Seite 4, Zeile 49 - Zeile 68 Seite 5, Zeile 63 -Seite 6, Zeile 9 Seite 7, Zeile 58 -Seite 8, Zeile 28 Seite 11, Zeile 1 - Zeile 20 Ansprüche 1,6,9; Tabelle 1	20

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
DE 19734661 A	18-02-1999	AU 9070898 A BR 9811889 A CN 1266452 T WO 9907782 A EP 1003810 A	01-03-1999 22-08-2000 13-09-2000 18-02-1999 31-05-2000
DE 19801198 A	22-07-1999	AU 2715899 A BR 9906970 A CN 1288480 T WO 9936474 A EP 1047728 A	02-08-1999 10-10-2000 21-03-2001 22-07-1999 02-11-2000
EP 0754531 A	22-01-1997	JP 7278318 A DE 69519161 D KR 180852 B US 5961915 A CN 1141609 A,B WO 9527603 A	24-10-1995 23-11-2000 15-05-1999 05-10-1999 29-01-1997 19-10-1995
DE 19914139 A	28-09-2000	AU 4394800 A WO 0058394 A	16-10-2000 05-10-2000
WO 9943747 A	02-09-1999	EP 1056803 A	06-12-2000
EP 0391413 A	10-10-1990	US 5091461 A AU 630180 B AU 5298690 A CA 2014012 A DE 69029338 D DE 69029338 T JP 2294358 A JP 7033473 B KR 145067 B MX 165089 B	25-02-1992 22-10-1992 11-10-1990 07-10-1990 23-01-1997 05-06-1997 05-12-1990 12-04-1995 15-07-1998 21-10-1992
DE 19960316 A	31-05-2000	JP 2000186193 A	04-07-2000

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**